



Docket No. 294454US0PCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Katsuhiko KOMURO, et al.

GAU: 1030

SERIAL NO: 10/589,262

EXAMINER: BARTS, SAMUEL A

FILED: January 11, 2007

FOR: NOVEL ORGANSILICON COMPOUND, ORGANSILICON RESIN HAVING  
DIOL, AND PROCESSES FOR PRODUCING THESE

**SUBMISSION NOTICE REGARDING PRIORITY DOCUMENT(S)**

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

Certified copies of the Convention Application(s) corresponding to the above-captioned matter:

☒ are submitted herewith

☐ were filed in prior application filed

☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number \_\_\_\_\_  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule  
17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.  
Norman F. Oblon

Paul J. Killos  
Registration No. 58,014

Customer Number  
**22850**

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 11/04)

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed in this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 4 年    2 月 1 6 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 4 - 0 3 9 0 6 5  
Application Number:

パリ条約による外国への出願  
に基く優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願

country code and number  
of our priority application,  
used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 4 - 0 3 9 0 6 5

出 願 人                      東 亞 合 成 株 式 会 社  
Applicant(s):

2 0 0 6 年    8 月 2 8 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

中 嶋



出 証 番 号    出 証 特 2 0 0 6 - 3 0 6 4 4 7 3

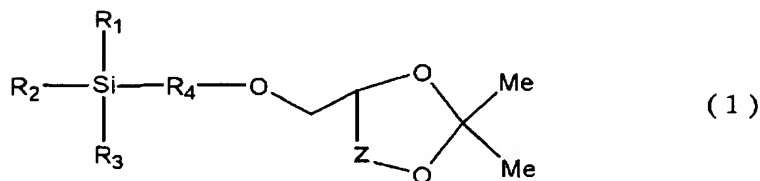
【書類名】 特許願  
【整理番号】 M60216G3  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【発明者】  
    【住所又は居所】 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜合成株式会社 新製品開発研究所内  
    【氏名】 小室 勝彦  
【発明者】  
    【住所又は居所】 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜合成株式会社 新製品開発研究所内  
    【氏名】 鈴木 浩  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000003034  
    【氏名又は名称】 東亜合成株式会社  
    【代表者】 山寺 炳彦  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 043432  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1

## 【書類名】 特許請求の範囲

## 【請求項 1】

下記一般式（１）で表される環状有機ケイ素化合物、またはこれと多官能アルコキシシランとを加水分解・縮合してなるジオールを有する有機ケイ素樹脂。

## 【化 1】

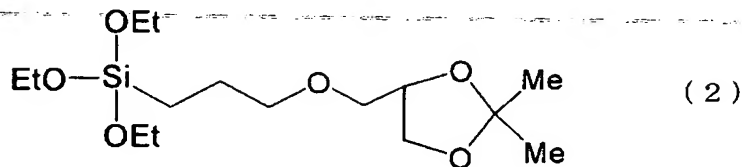


（式中、 $R_1$ 、 $R_2$ および $R_3$ は炭素数 1 から 6 のアルキル基またはアルコキシ基であり、 $R_1$ 、 $R_2$ または $R_3$ の少なくとも 1 つはアルコキシ基である。 $R_4$ は炭素数 2 から 6 のアルキレン基であり、 $Z$ は炭素数 1 から 3 のアルキレン基である。Me はメチル基を示す。）

## 【請求項 2】

上記一般式（１）で表される有機ケイ素化合物が、 $R_1$ 、 $R_2$ および $R_3$ がエトキシ基であり、 $R_4$ が炭素数 3 の直鎖状のアルキル基である、下記一般式（２）で表される有機ケイ素化合物である請求項 1 記載の有機ケイ素樹脂。

## 【化 2】



## 【請求項 3】

以下の反応工程（１）～（４）を順次行うことを特徴とする請求項 1 または請求項 2 記載の有機ケイ素樹脂の製造方法。

工程（１）：有機溶媒中、一般式（１）で表される環状有機ケイ素化合物および分子量調整剤を含んだアルコキシシラン組成物を加水分解し、更に有機溶媒を加えた後、乾燥剤を用いて脱水する。

工程（２）：乾燥剤をろ過後、シリル化剤を用いて樹脂末端シラノールを封止する。

工程（３）：溶媒を留去後、有機溶媒および水を加え、有機ケイ素樹脂を水洗する。

工程（４）：乾燥剤を用いて、樹脂を乾燥後、溶媒を留去し、ジオールを有する有機ケイ素樹脂を得る。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ジオールを有する有機ケイ素樹脂及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規な有機ケイ素樹脂及びその製造方法に関し、さらに詳しくは、ジオールを有する有機ケイ素樹脂及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ジオールを含有する有機ケイ素樹脂は各種のものが知られている。予め有機ケイ素樹脂を合成しておき、高分子反応を用いてジオールを樹脂に導入する方法が知られている。以下に報告例を示す。

ジオールを有するポリメチルシルセスキオキサン系微粒子は報告されている（特許文献1）。

【特許文献1】 特開平11-116681号報

【0003】

また、脂環式エポキシドを有するアルコキシシランを合成後加水分解し、エポキシドの酸化反応を行い、ジオールを有する有機ケイ素樹脂を合成する方法も知られている。

【特許文献2】 特開平10-87834号報

【0004】

これらの方法では、高分子反応を利用するため、ジオールの導入量を精密にコントロールすることが難しく、また高分子反応終了後、原料が残存した場合、これらを除く、有機ケイ素樹脂を精製することが困難である。ジオールを有する有機ケイ素樹脂は、モノアルコールを有する有機ケイ素樹脂に比べ、優れたアルカリ可溶性を発現するため、リソグラフィ用材料、有機-無機ハイブリッド材料等の原料として有用である。また、これらの樹脂は、シリル化剤と容易に反応するため、各種の機能性材料の原料となりえる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

上記に記述したように、有機ケイ素樹脂にジオールを導入する場合、高分子反応を利用した報告があるだけであり、精密な樹脂組成の制御は非常に困難なものであった。加えて、ジオールは樹脂中に残存するシラノールと反応し易く、ジオールを有する有機ケイ素樹脂は容易にゲル化し易い。

本発明者らは、組成の制御が容易であり、かつ経時変化の無い安定な、ジオールを有する有機ケイ素樹脂及びその製造法を構築することを目的とした。

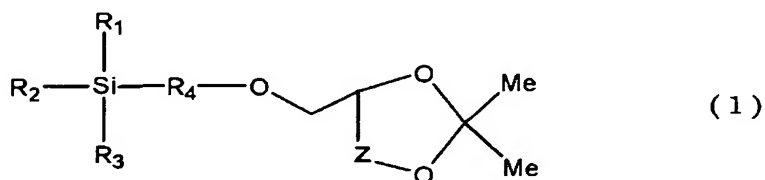
【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、下記一般式（1）で表される有機ケイ素化合物の加水分解を行うことにより、組成の制御が容易で、経時変化の無い安定な、ジオールを有する有機ケイ素樹脂を提供する。

【0007】

【化1】



【0008】

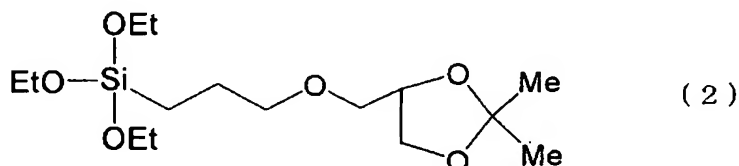
(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ および $R_3$ は炭素数1から6のアルキル基またはアルコキシ基であり、 $R_1$ 、 $R_2$ または $R_3$ の少なくとも1つはアルコキシ基である。 $R_4$ は炭素数2から6のアルキレン基であり、 $Z$ は炭素数1から3のアルキレン基である。 $Me$ はメチル基を示す。)

【0009】

原料の得易さ、原料コストを考えると、望ましくは下記一般式(2)(以下、TESDDM)で表される有機ケイ素化合物の加水分解を行うことにより、組成の制御が容易で、経時変化の無い安定な、ジオールを有する有機ケイ素樹脂を提供する。

【0010】

【化2】



【0011】

本発明の製造方法は、以下の4段階の工程からなる。

工程(1): 有機溶媒中、一般式(1)で表される環状有機ケイ素化合物および分子量調整剤を含んだアルコキシシラン組成物を加水分解し、更に有機溶媒を加えた後、乾燥剤を用いて脱水する。

工程(2): 乾燥剤をろ過後、シリル化剤を用いて樹脂末端シラノールを封止する。

工程(3): 溶媒を留去後、有機溶媒および水を加え、ジオールを有する有機ケイ素樹脂を水洗する。

工程(4): 乾燥剤を用いて、樹脂を乾燥後、溶媒を留去し、ジオールを有する有機ケイ素樹脂を得る。

【発明の効果】

【0012】

本発明によって、組成の制御が容易であり、かつ経時変化の無い安定な、ジオールを有する有機ケイ素樹脂が得られる。本発明の製造法では、上記一般式(1)で表される有機ケイ素化合物を含んだアルコキシシラン組成物の加水分解により、ジオールを有する有機ケイ素樹脂前駆体を得られる。更に、加水分解直後の有機ケイ素樹脂前駆体には末端シラノールが存在し、脱溶や加熱工程により、容易にカップリングし、分子量変化を引き起こす。よって、加水分解後脱水し、シリル化剤を用いて、有機ケイ素樹脂中に存在するシラノールを封止する。続いて、水洗、脱溶することにより、分子量変化が無く安定な有機ケイ素樹脂を構築できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明は、組成の制御が容易であり、かつ経時変化の無い安定な、ジオールを有する有機ケイ素樹脂及びその製造法に関する。以下、本発明に関して詳述する。

【0014】

上記一般式(1)で表される有機ケイ素化合物は、酸または塩基性条件下で加水分解し、有機ケイ素樹脂の骨格を形成する。また、酸性条件下加水分解することにより、保護基が脱保護し、フリーなジオールに変換させることができる。酸としては、塩酸、硝酸、硫酸、酢酸、ギ酸等が例示される。塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドキシド、トリエチルアミン、ピリジン等が例示される。水の量としては、理論量以上の水が必要であり、望ましくは理論量の1.5~2倍の水を用いることが好ましい。加水分解時に用いる有機溶媒としては、アセトン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、メチルエチルケトン、メチ

ルイソブチルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、ヘキサン等が例示され単独でも、2種以上混合して用いてもよい。

分子量調整剤としては、ヘキサメチルジシロキサン、テトラメチルジシロキサン、ヘキサフェニルジシロキサン、ヘキサビニルジシロキサン、テトラフェニルジメチルジシロキサン、テトライソプロピルジシロキサン等が例示される。

また、上記一般式(1)で表される有機ケイ素化合物は、多官能アルコキシシランと共に加水分解・共縮合させることができ、好ましい多官能アルコキシシランとして、3~4官能のアルコキシシラン、例えばトリエトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン等がある。

#### 【0015】

加水分解後の脱水剤としては、無水硫酸ナトリウム、無水硫酸マグネシウム等が例示され、脱水効果があり、樹脂を汚染しないものであれば種類にこだわることはない。

#### 【0016】

シリル化剤により、樹脂末端シラノールを封止する。樹脂末端シラノールが封止されることにより、ジオールを有する有機ケイ素樹脂が構築できる。

シリル化剤としては、1,1,1,3,3,3-ヘキサメチルジシラザン、1,1,3,3-テトラメチルジシラザン、ヘプタメチルジシラザン、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシラザン、1,1,3,3,5,5-ヘキサメチルシクロトリシラザン、トリス(トリメチルシリル)アミン、ビス(ジエチルアミノ)ジメチルシラン、ビス(ジメチルアミノ)ジメチルシラン、ビス(ジメチルアミノ)ジフェニルシラン、ビス(ジメチルアミノ)メチルフェニルシラン、トリメチルシラノール及びト-ブチルアミノトリメチルシラン等のアミノシラン類並びにシラノール類、トリメチルクロロシラン、ジメチルクロロシラン、フェニルメチルクロロシラン等のクロロシラン類が例示される。また、トリエチルアミン、ピリジン等の塩基と併用してもよい。

#### 【0017】

樹脂中の末端シラノールを封止した後、溶媒を減圧下留去し、有機溶媒を加え、有機ケイ素樹脂を水洗する。水洗時に用いる有機溶媒としては、有機溶媒としては、アセトン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、ヘキサン等が例示され単独でも、2種以上混合して用いてもよい。水洗には、一般的に超純水を用いるが、塩酸水溶液等の酸性水溶液、水酸化ナトリウム水溶液等のアルカリ性水溶液、飽和塩化ナトリウム水溶液等を用いてもよい。水洗は、水層が中性になるまで行う方が好ましい。

#### 【0018】

水洗後脱水し、溶媒を減圧下留去することにより、組成の制御が容易であり、かつ経時変化の無い安定な、ジオールを有する有機ケイ素樹脂が得られる。水洗後に用いる脱水剤としては、無水硫酸ナトリウム、無水硫酸マグネシウム等が例示され、脱水効果があり、樹脂を汚染しないものであれば種類にこだわることはない。

#### 【実施例】

##### 【0019】

以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

##### 実施例1 (有機ケイ素樹脂の合成)

滴下ロート、磁気攪拌子を備えた反応器にTESDDM (4.04g、12mmol)、メチルトリエトキシシラン (7.86g、44.1mmol)、ヘキサメチルジシロキサン (1.95g、12mmol)、イソプロピルアルコール (9.9g) を仕込み攪拌した。滴下ロートに1.5wt%塩酸水溶液 (3.74g) を仕込み、ゆっくり滴下した。滴下終了後、室温で1.5時間攪拌した。続けて、ジイソプロピルエーテル (20g) を加えた後、無水硫酸マグネシウムを加え2時間脱水させた。無水硫酸マグネシウムをろ別し、攪拌させながらヘキサメチルジシラザン (3.87g、24mmol

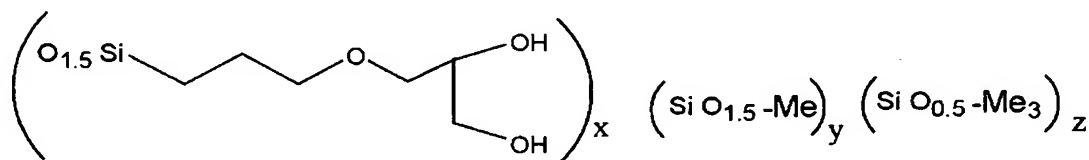
) をゆっくり加え、室温で2時間攪拌後、減圧下溶媒を留去する。メチルエチルケトン (20g)、1N-塩酸水溶液を加え洗浄後、水層が中性になるまで水洗を繰り返す。無水硫酸マグネシウムで脱水後、減圧下溶媒を留去し、有機ケイ素樹脂を得た (4.05g、57%)。

この有機ケイ素樹脂について、270MHzの $^1\text{H}$ -NMRの測定を行ったところ、第1図のスペクトルを得た。

$\delta$  値とその帰属は第1表のとおりであった。これにより得られた化合物は、化3で表される化学式を有し、化4で表される下記構造であることが確認できた。

【0020】

【化3】



【0021】

(上式においてX:Y:Z=15:55:30)

【0022】

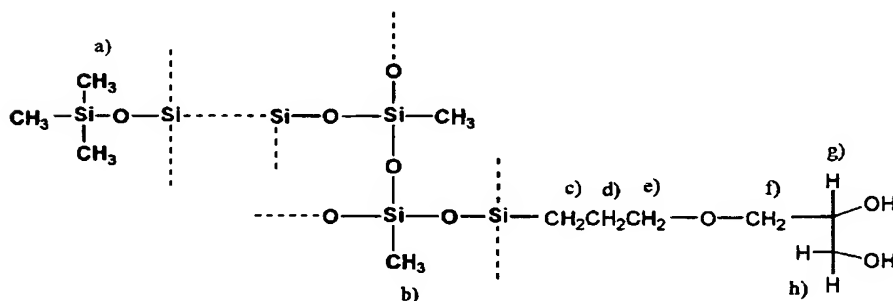
【表1】

第 1 表

測定法	$\delta$ (ppm)	帰 属
$^1\text{H}$ NMR	0.1	a, b)
	0.6	c)
	1.7	d)
	3.2-4.0	e, f, h)
	4.2	g)

【0023】

【化4】



【0024】

I Rの測定を行ったところ、第2図のスペクトルを得た。

$3380\text{ cm}^{-1}$ にO-H伸縮振動が観測され、ジオールの存在が確認された。

【0025】

実施例2 (安定性試験)

溶媒として、0.5wt%の水を含有したプロピレングリコールメチルエーテルアセテートを調製した。実施例1で調製した有機ケイ素樹脂を10wt%の濃度で溶媒に溶かし、サンプルとした。本サンプルを60℃3日間放置し分子量変化を追跡した。結果を表2に示す。



【0026】

【表2】

表 2

日数	M <sub>w</sub>	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub> / M <sub>n</sub>
0	1900	1400	1.3
1	1900	1400	1.3
2	1900	1500	1.4
3	1900	1400	1.3

【0027】

分子量変化が無く、安定な有機ケイ素樹脂であることを確認した。

【産業上の利用可能性】

【0028】

リソグラフィーの分野で利用可能性がある

【図面の簡単な説明】

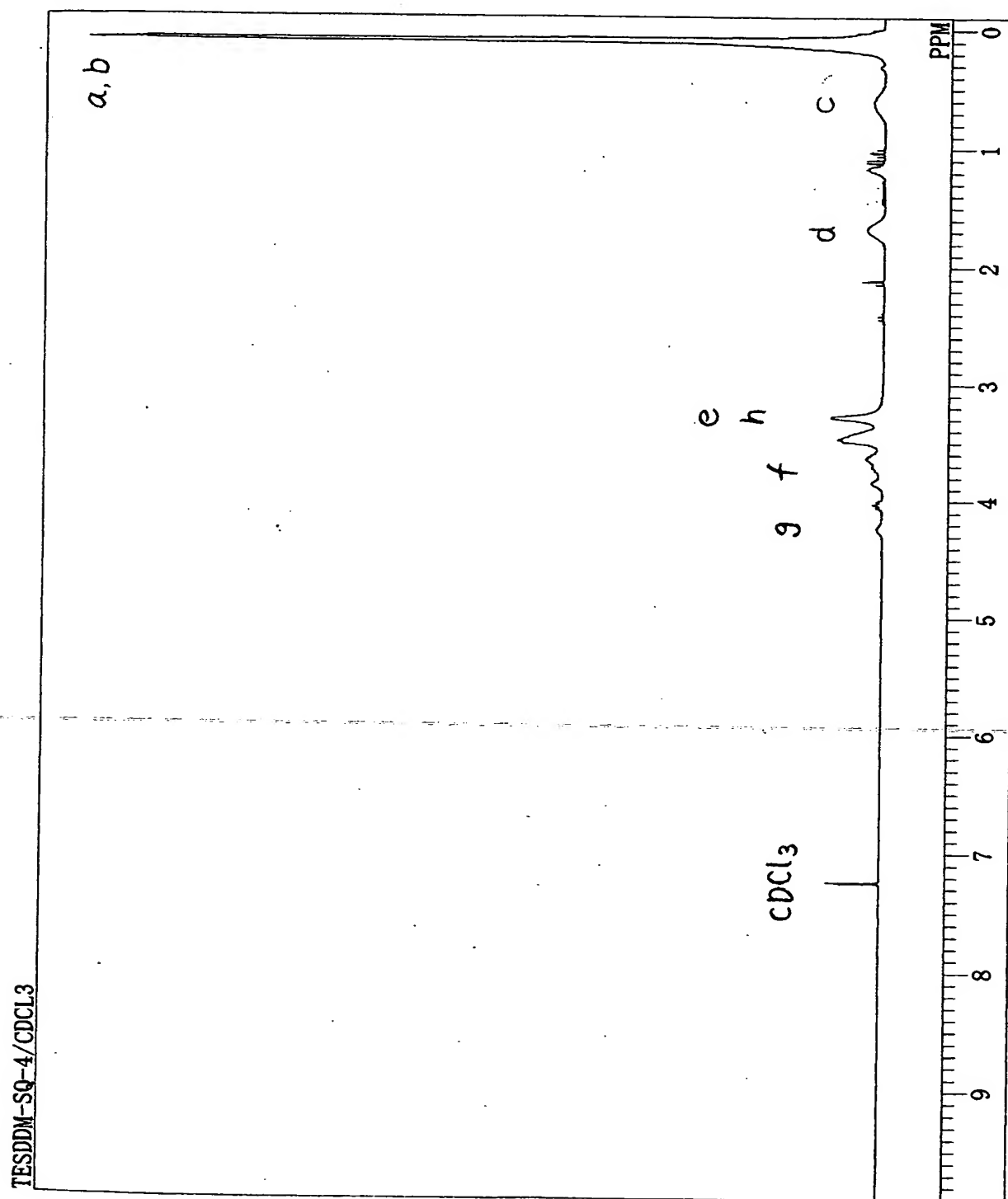
【0029】

【図1】 第1図は実施例1で得られた有機ケイ素樹脂の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを示す。

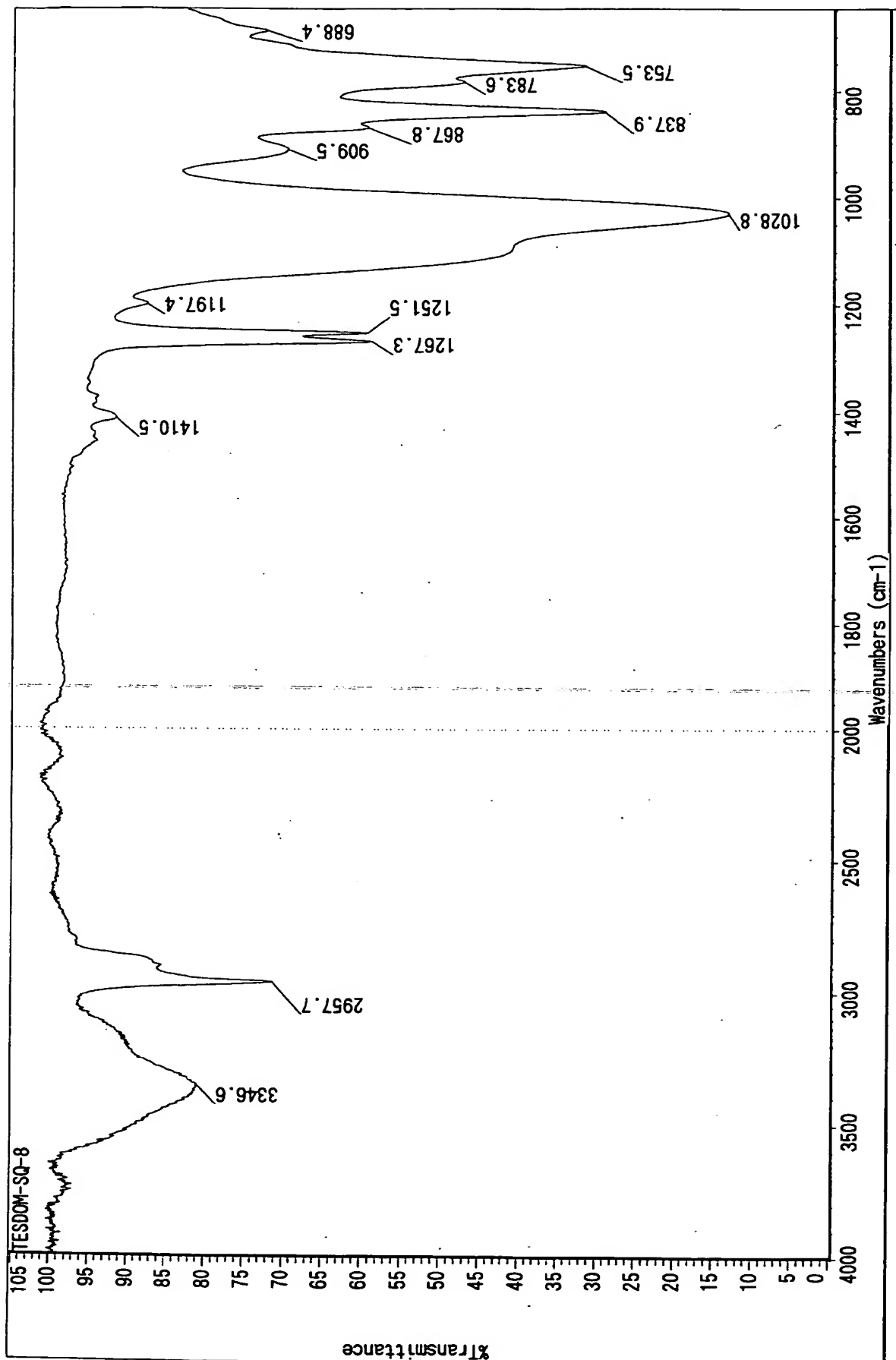
【図2】 第2図は実施例1で得られた有機ケイ素樹脂のIRスペクトルを示す。

【書類名】 図面

【図 1】



【図2】



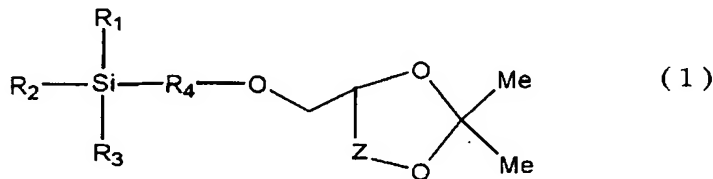
## 【書類名】要約書

## 【要約】

【課題】組成の制御が容易であり、かつ経時変化の無い安定な、ジオールを有する有機ケイ素樹脂及びその製造法を提供する。

【解決手段】下式（１）で表される環状有機ケイ素化合物、またはこれと多官能アルコキシシランとを加水分解・縮合してなるジオールを有する有機ケイ素樹脂。

## 【化１】



（式中、 $R_1$ 、 $R_2$ および $R_3$ は炭素数１から６のアルキル基またはアルコキシ基であり、 $R_1$ 、 $R_2$ または $R_3$ の少なくとも１つはアルコキシ基である。 $R_4$ は炭素数２から６のアルキレン基であり、 $Z$ は炭素数１から３のアルキレン基である。 $Me$ はメチル基を示す。）

以下の反応工程（１）～（４）を順次行う有機ケイ素樹脂の製造方法。

工程（１）：有機溶媒中、上式（１）で表される環状有機ケイ素化合物および分子量調整剤を含んだアルコキシシラン組成物を加水分解し、更に有機溶媒を加えた後、乾燥剤を用いて脱水する。

工程（２）：乾燥剤をろ過後、シリル化剤を用いて樹脂末端シラノールを封止する。

工程（３）：溶媒を留去後、有機溶媒および水を加え、有機ケイ素樹脂を水洗する。

工程（４）：乾燥剤を用いて、樹脂を乾燥後、溶媒を留去し、ジオールを有する有機ケイ素樹脂を得る。

## 【選択図】

なし

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 4 - 0 3 9 0 6 5
受付番号	5 0 4 0 0 2 4 8 8 5 3
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0 0 9 0
作成日	平成 1 6 年 2 月 1 7 日

## &lt; 認定情報・付加情報 &gt;

【提出日】 平成16年 2月16日

特願 2 0 0 4 - 0 3 9 0 6 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 3 0 3 4 ]

1. 変更年月日

1 9 9 4 年 7 月 1 4 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都港区西新橋 1 丁目 1 4 番 1 号

氏 名

東亜合成株式会社